

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-340487

(43)Date of publication of application : 13.12.1994

(51)Int.Cl.

C30B 5/00
H01L 41/24
// H01G 4/10
H01L 27/108
H01L 39/24

(21)Application number : 05-125654

(71)Applicant : ROHM CO LTD

(22)Date of filing : 27.05.1993

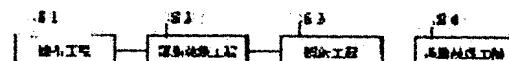
(72)Inventor : KANZAWA AKIRA

(54) FORMATION OF MULTIPLE OXIDE FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method for forming a multiple oxide film by which a thick multiple oxide film can easily be formed without cracking.

CONSTITUTION: A sol is applied and dried (steps S1, S2) on the top of a substrate to form a film by a sol-gel method and this film is brought into hydrolysis and polycondensation reactions by irradiation (step S3) with radiation having prescribed energy. Since the resulting multiple oxide film becomes a polymer film, cracking is not caused even in the case of a thick multiple oxide film.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.06.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2825411

[Date of registration] 11.09.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開平6-340487

(43)公開日 平成6年(1994)12月13日

(51) Int.Cl. ⁵ C 30 B 5/00 H 01 L 41/24 // H 01 G 4/10	識別記号 9174-5E 9274-4M 7210-4M	序内整理番号 F I H 01 L 41/22 27/10	技術表示箇所 A 325 J
審査請求 未請求 請求項の数 2 O.L. (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平5-125654

(22)出願日 平成5年(1993)5月27日

(71)出願人 000116024

ローム株式会社

京都府京都市右京区西院溝崎町21番地

(72)発明者 神澤 公

京都府京都市右京区西院溝崎町21番地 口

一ム株式会社内

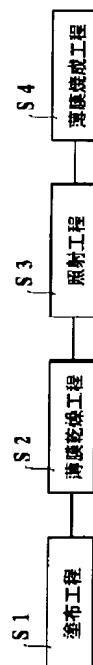
(74)代理人 弁理士 古谷 栄男 (外2名)

(54)【発明の名称】複合酸化物薄膜の形成方法

(57)【要約】

【目的】厚膜の複合酸化物薄膜をクラックが生じることなく簡便に形成することができる複合酸化物薄膜の形成方法を提供することを目的とする。

【構成】ゾル・ゲル法により、基板上面のゾル溶液が塗布、乾燥(ステップS1, S2)されて形成された薄膜に対して、所定エネルギーの照射線を照射するようにして(ステップS3)、薄膜の加水分解、重縮合の反応をすすませるようにしている。従って、複合酸化物薄膜が高分子化するため、厚膜の複合酸化物薄膜であってもクラックが生じなくなる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】半導体基板上面にゾル・ゲル法を用いて、複合酸化物薄膜を形成する方法であって、半導体基板上面にゾル溶液を塗布する塗布工程、塗布工程により塗布された薄膜中の溶剤を乾燥する薄膜乾燥工程、薄膜乾燥工程により乾燥された薄膜に対して所定エネルギーの照射線を照射する照射工程、照射工程により照射された薄膜を焼成温度で焼成する薄膜焼成工程、を備えたことを特徴とする複合酸化物薄膜の形成方法。

【請求項2】半導体基板上面にゾル・ゲル法を用いて、複合酸化物薄膜パターンを形成する方法であって、半導体基板上面にゾル溶液を塗布する塗布工程、塗布工程により塗布された薄膜中の溶剤を乾燥する薄膜乾燥工程、薄膜乾燥工程により乾燥された薄膜に対して所定エネルギーの照射線を選択照射する照射工程、照射工程により選択照射された薄膜を現像する現像工程、現像工程により現像された薄膜を焼成温度で焼成する薄膜焼成工程、を備えたことを特徴とする複合酸化物薄膜パターンの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、複合酸化物薄膜の形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般的に、電子デバイスなどに利用される機能性薄膜の形成方法としては、真空蒸着法やスパッタリング法が用いられる。しかし、これらの方法では、多成分系の強誘電体薄膜、超電導膜、導電膜などにおいては、組成制御が難しく再現性よく薄膜を形成することが困難な場合が多い。また、低温合成や大面積の薄膜の形成も困難である。

【0003】そこで、最近、これら複合酸化物の薄膜形成にゾル・ゲル法による成膜技術が用いられている。

【0004】図7に、従来のゾル・ゲル法による薄膜形成の模式図を示す。半導体基板上に、ゾル溶液の塗布、乾燥、焼成の3段階の工程を行なうことにより成膜することができる。まず、図7aに示すように、複合アルコキシド（例えば、PZT（Pb_xSn_{1-x}O₃）、Zr（ジリコニアム）、Ti（チタン））溶液に水を加えて加水分解、重縮合を起こさせ、図7bに示すように、ゾル溶液を調製する。このゾル溶液をディッピング法やスピンドル法により、基板上にコーティング（塗布）しポリマーゲル状の膜を得る（図7c）。

【0005】ディッピング法とは、ゾル溶液中に基板を浸した後、一定速度で引き上げて基板上に膜を得る法で

あり、スピンドル法とは、ゾル溶液を基板上に滴下し、回転させることによって均一な膜を得る法である。【0006】こうして得られた薄膜をホットプレート上で100°～450°Cで乾燥させ（図7d）、650°Cで焼成することにより、図7eに示すように、PZT酸化物の薄膜が形成される。

【0007】従来は、このような方法により、半導体基板表面に複合酸化物薄膜が形成されていた。

【0008】

10 【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の複合酸化物薄膜を形成する方法においては、次のような問題点があった。

【0009】ゾル・ゲル法において、10ミクロン（μm）以上の膜厚を得ようすると、図8の部分拡大図に示すように、熱処理（乾燥、焼成）に際しての薄膜の収縮により、薄膜にクラックが生じるという問題があった。従って、1回のゾル溶液塗布、乾燥、焼成で形成することができる複合酸化物薄膜の膜厚は、約2～10ミクロンに限定される。

20 【0010】このため、絶縁上、厚膜の複合酸化物薄膜が必要とされる場合には、塗布、乾燥、焼成の一連の工程を複数回繰り返さなければならず煩雑であるという問題があった。

【0011】この発明は、上記の問題点を解決して、厚膜の複合酸化物薄膜をクラックが生じることなく簡便に形成することができる複合酸化物薄膜の形成方法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】請求項1の複合酸化物薄膜の形成方法は、半導体基板上面にゾル・ゲル法を用いて、複合酸化物薄膜を形成する方法であって、半導体基板上面にゾル溶液を塗布する塗布工程、塗布工程により塗布された薄膜中の溶剤を乾燥する薄膜乾燥工程、薄膜乾燥工程により乾燥された薄膜に対して所定エネルギーの照射線を照射する照射工程、照射工程により照射された薄膜を焼成温度で焼成する薄膜焼成工程、を備えたことを特徴としている。

【0013】請求項2の複合酸化物薄膜パターンの形成方法は、半導体基板上面にゾル・ゲル法を用いて、複合酸化物薄膜パターンを形成する方法であって、半導体基板上面にゾル溶液を塗布する塗布工程、塗布工程により塗布された薄膜中の溶剤を乾燥する薄膜乾燥工程、薄膜乾燥工程により乾燥された薄膜に対して所定エネルギーの照射線を選択照射する照射工程、照射工程により選択照射された薄膜を現像する現像工程、現像工程により現像された薄膜を焼成温度で焼成する薄膜焼成工程、を備えたことを特徴としている。

40 【0014】

【作用】請求項1の複合酸化物薄膜の形成方法においては、ゾル・ゲル法により、基板上面のゾル溶液が塗布、

乾燥されて形成された薄膜に対して、所定エネルギーの照射線を照射するようにして、薄膜の加水分解、重縮合の反応をすすませるようにしている。従って、複合酸化物薄膜が高分子化するため、薄膜の複合酸化物薄膜であっても複合酸化物薄膜にクラックが生じなくなる。

【0015】請求項2の複合酸化物薄膜パターンの形成方法においては、ゾル・ゲル法により、基板上面のゾル溶液が塗布、乾燥されて形成された薄膜に対して、所定エネルギーの照射線を選択照射するようにして、薄膜の加水分解、重縮合の反応をすすませるようにしている。そして、選択照射された薄膜に水を加えて現像する。従って、複合酸化物薄膜において照射線を受けた部分と受けない部分において、加水分解、重縮合の反応率が異なり現像の際の溶解度が異なるため、微細エッティングが可能となる。

【0016】

【実施例】図1に、この発明の一実施例による複合酸化物薄膜の形成方法を示す。まず、塗布工程において、半導体基板上面にゾル溶液を塗布する(S1)。そして、薄膜乾燥工程において、ゾル溶液が塗布されて形成された薄膜中の溶剤を乾燥する(S2)。次に、照射工程において、乾燥された薄膜に対して所定エネルギーの照射線を照射して、薄膜の加水分解、重縮合の反応をすすませるようにする(S3)。その後、薄膜焼成工程において、照射線が照射された薄膜を焼成温度で焼成して、複合酸化物薄膜を形成する(S4)。

【0017】図2に、この発明の一実施例による強誘電体薄膜の形成方法を示す。この例では、強誘電体メモリ(FRAM, MFSFET)などの製造に用いられる、強誘電体薄膜をシリコン基板の所定部位に形成する。シリコン基板は、基板上に熱酸化膜(600nm)を形成した後、下部電極としてチタン(50nm)、白金(200nm)の積層膜をRFマグネットロンスパッタリング法により成膜したものが用いられる。

【0018】まず、ゾル溶液を調製する。Pb(CH₃CO₂)₃·3H₂O(酢酸鉛三水和物)を1:5のモル比で2-メトキシエタノールに70°Cで溶解した後、120°Cになるまで加熱し、脱水を行なう。この溶液を90°Cまで冷却した後、PbTiO₃:PbZrO₃=47:53のモル比となるように所定量のチタンイソプロポキシドとジルコニウムプロポキシドを攪拌しながら加える。この溶液を125°Cまで加熱し続けて反応副生物を除去する。さらに、この溶液にPZT濃度が0.5mol/lになるように2-メトキシエタノールを加え、その後PZTゾル溶液に対して2倍モルの蒸留水を添加し、部分加水分解を行なう。このように調製されたPZT溶液(Pb:Zr:Ti=1.05:0.52:0.48)を塗布液とする。なお、溶液の安定化剤として2-メトキシエタノールにアセチルアセトンを加えてもよい。

【0019】次に、この例ではスピノコート法により、このPZT溶液を上記の基板所定部位に均一に塗布する

(S11)。そして、この基板をクリーンオーブンに入れ90°Cで15分間乾燥させる(S12)。

【0020】次に、照射線である電子線は、基板上の薄膜に対して1~4000μC/cm²のエネルギー範囲で段階的に繰り返し照射される(S13)。

【0021】この電子線により照射された薄膜は、まず、400°C, 30分間(酸素雰囲気の中)加熱して残存する有機物が除去され、次いでRTP(Rapid Thermal Processor)により700°C, 60分間(酸素雰囲気の中)で最終

10の熱処理が行なわれ、焼成される(S14)。図3に、この方法により形成されたシリコン基板2上の強誘電体薄膜10を示す。この図のように、強誘電体薄膜10にクラックが生じることなく、1回の塗布、乾燥、照射、焼成の工程により20ミクロンの膜厚が得られた。

【0022】すなわち、強誘電体薄膜は、電子線の照射を受けることにより、加水分解、重縮合の反応が非常にすむことになる。このため、強誘電体薄膜は高分子化し、20ミクロンの厚膜であっても、焼成の際の収縮によりクラックが生じないと考えられる。

20【0023】このように、従来、塗布、乾燥、焼成を複数回繰り返して厚膜の薄膜を得ていたが、この複合酸化物薄膜の形成方法により、1回のスピノコート塗布、乾燥、焼成で10ミクロン以上の厚膜の強誘電体薄膜が得られ、しかもクラックが生じないことが実現される。

【0024】次に、図4に、この発明の一実施例による強誘電体薄膜パターンの形成方法を示す。この方法においては、上記の要領で形成されたシリコン基板およびPZT溶液が用いられる。

【0025】まず、シリコン基板上において、PZT溶液は500rpm, 5sec次いで3000rpm, 20secの条件下でスピノコート塗布された(S21)後、クリーンオーブンにより90°C, 10分間乾燥される(S22)。

【0026】次に、照射線であるエキシマレーザにより、この強誘電体薄膜は選択照射される(S23)。図5に、エキシマレーザステッパー20の一例(NIKON製NSR-2005EX8A)を示す。このエキシマレーザステッパー20は、発光部22、シリンドリカルレンズ24、ズームレンズ26、ライズアイズレンズ28、コンデンサレンズ30、レチクル32、プロジェクションレンズ34を備えている。発光部22は、249nmの波長のKrFエキシマレーザ光を発光させる。レチクル32には、シリコン基板2に形成すべき回路パターンが描かれている。エキシマレーザは、ライズアイズレンズ28により均一なエネルギーにされた後、コンデンサレンズ30により焦点がレチクル32に合され、レチクル32の回路パターンにしたがってプロジェクションレンズ34を介してシリコン基板2に段階的に繰り返して照射される。この例では、KrFエキシマレーザ光のエネルギー範囲を0.1~25J/cm²としている。

【0027】レチクル32の回路パターンにしたがってKrFエキシマレーザの照射を受けた強誘電体薄膜におい

50

て、照射を受けた部分は加水分解、重縮合の反応をすすませて高分子化し、受けない部分は高分子化しないことになる。これによって、Krfエキシマレーザの照射の有無により、薄膜を現像する際の溶解度が異なることになる。

【0028】従って、Krfエキシマレーザにより照射された部分は、純水に対して不溶となり、純水での現像によりネガ型の回路パターンが得られる(S24)。次に、現像した薄膜パターンは同様に焼成される(S25)。

【0029】こうして、エキシマレーザを照射させた部分だけ残すことができる、強誘電体薄膜について微細な回路パターンの形成が可能となる。図6に、この方法により形成された強誘電体薄膜パターンの部分拡大図を示す。この図のように、線幅0.5~0.6ミクロンの微細なエッチング加工が可能となる。

【0030】なお、この実施例では、照射線に電子線、エキシマレーザを用いているが、X線、遠紫外線、イオニビームなどを用いてもよい。

【0031】なお、この実施例では、この薄膜形成方法を複合酸化物薄膜の形成に用いているが、LCD(TFT用透明電極)、マイクロマシン(センサ、アクチュエータ)の形成に用いてもよい。

【0032】

【発明の効果】請求項1の複合酸化物薄膜形成方法においては、ゾル・ゲル法により、基板上面のゾル溶液が塗布、乾燥されて形成された薄膜に対して、所定エネルギーの照射線を照射するようにして、薄膜の加水分解、重縮合の反応をすすませるようにしている。従って、複合酸化物薄膜が高分子化するため、厚膜の複合酸化物薄膜*30

*であってもクラックが生じなくなる。

【0033】請求項2の複合酸化物薄膜パターン形成方法においては、ゾル・ゲル法により、基板上面のゾル溶液が塗布、乾燥されて形成された薄膜に対して、所定エネルギーの照射線を選択照射するようにして、薄膜の加水分解、重縮合の反応をすすませるようにしている。そして、選択照射された薄膜を現像する。従って、複合酸化物薄膜の照射線を受けた部分と受けない部分において、加水分解、重縮合の反応率が異なり現像の際の溶解度が異なるため、微細エッティングが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の一実施例による複合酸化物薄膜の形成方法を示す図である。

【図2】この発明の一実施例による強誘電体薄膜の形成方法を示す図である。

【図3】上記の強誘電体薄膜を示す図である。

【図4】この発明の一実施例による強誘電体薄膜パターンの形成方法を示す図である。

【図5】エキシマレーザステッパーの一例を示す図である。

【図6】上記の強誘電体薄膜パターンの拡大写真図を示す図である。

【図7】従来のゾル・ゲル法による薄膜形成の模式図を示す。

【図8】薄膜にクラックが生じた状態を示す図である。

【符号の説明】

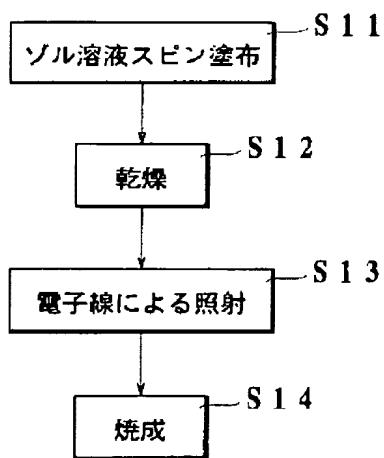
S2... 塗布工程

S4... 薄膜乾燥工程

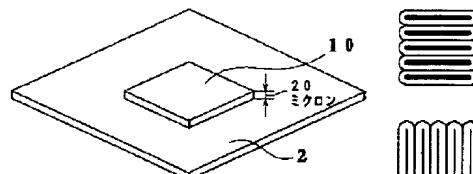
S6... 照射工程

S8... 薄膜焼成工程

【図2】



【図3】



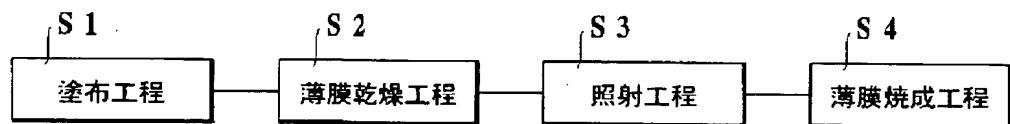
【図6】



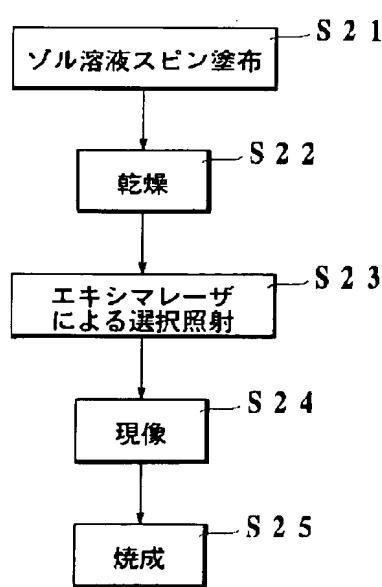
【図8】



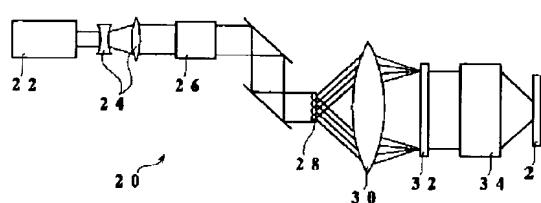
【図1】



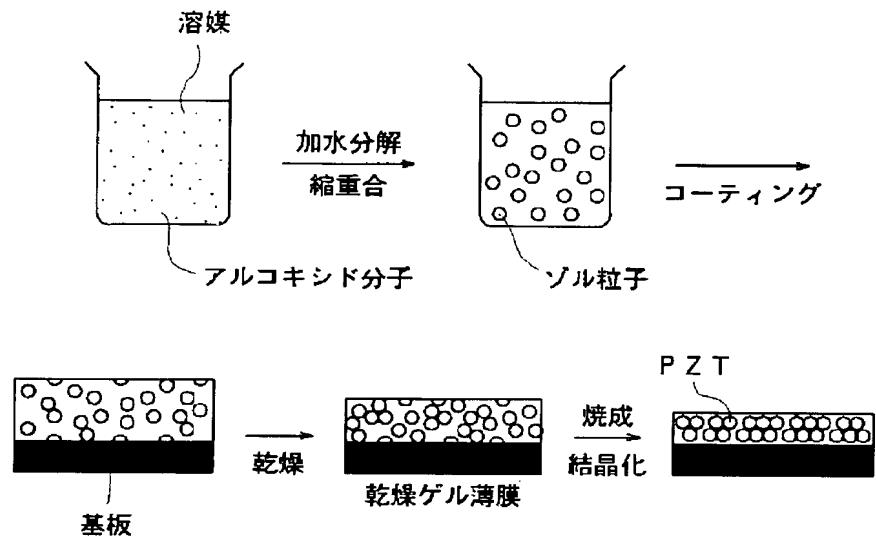
【図4】



【図5】



【図7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵H 01 L 27/108
39/24

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

B 9276-4M